

Série A. 762

N° d'ordre : 1538

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques

PAR

M. PHILIPPE DUMESNIL

1^{re} THÈSE. — Action de l'Amidure de Sodium sur quelques mono-
et di-cétones aromatiques.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 3 AVRIL 1914 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. HALLER, Président.

BLAISE }
GUILLET } Examineurs.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

1914

Série A. 762

N° d'ordre : 1538

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques

PAR

M. PHILIPPE DUMESNIL

1^{re} THÈSE. — Action de l'Amidure de Sodium sur quelques mono-
et di-cétones aromatiques.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 3 AVRIL 1914 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN



MM. HALLER, Président.

BLAISE }
GUILLET } Examinateurs.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

—
1914

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen P. APPELL, *Profess.* Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire . . . G. DARBOUX, — Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires. { CH. WOLF.
J. RIBAN.

<i>Professeurs.</i>	{	LIPPMANN	Physique.
		BOUTY	Physique.
		BOUSSINESQ	Physique mathém. et calcul des probabilités.
		PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
		H. POINCARÉ	Astronomie mathém. et mécanique céleste.
		Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
		GASTON BONNIER	Botanique.
		DASTRE	Physiologie.
		KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
		VELAIN	Géographie physique.
		GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
		CHATIN	Histologie.
		HALLER	Chimie organique.
		JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
		JANET	Physique. —
		WALLERANT	Minéralogie.
		ANDOYER	Astronomie physique.
		PAINLEVÉ	Mathématiques générales.
		HAUG	Géologie.
		HOUSSAY	Zoologie.
		H. LE CHATELIER	Chimie.
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE	Physique générale.
		CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
		C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
		G. URBAIN	Chimie.
		ÉMILE BOREL	Théorie des fonctions.
		MARCHIS	Aviation.
		JEAN PERRIN	Chimie physique.
		G. PRUVOT	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
MATRUCHOT	Botanique.		
ABRAHAM	Physique.		
N.	Application de l'analyse à la géométrie.		
N.	Calcul différentiel et calcul intégral.		

<i>Professeurs adjoints.</i>	{	PUISEUX	Mécanique et astronomie.
		LEDUC	Physique.
		MICHEL	Minéralogie.
		HÉROUARD	Zoologie.
		LÉON BERTRAND	Géologie.
		RÉMY PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		MOLLIARD	Physiologie végétale.
		COTTON	Physique.
		LESPIEAU	Chimie.
		GENTIL	Pétrographie.
		SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.).
		PEREZ	Zoologie (Evolution des êtres organisés).

Secrétaire D. TOMBECK.

A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR A. HALLER

MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM

SUR

QUELQUES MONO- ET DI-CÉTONES AROMATIQUES

INTRODUCTION

TITHERLEY, en 1894, est le premier qui étudia l'action de l'amidure de sodium sur un certain nombre de composés organiques : carbures halogénés, amines, amides, cétones diverses et éthers-sels ⁽¹⁾.

Postérieurement, furent pris des brevets qui utilisaient l'action de l'amidure de sodium, en particulier pour la condensation du phényl-glycocolle ⁽²⁾.

BRÜHL, en 1903, s'en servit pour soder le camphre en vue de la préparation de l'acide camphocarbonique ⁽³⁾ dans le but d'éviter la formation d'alcools sodés.

M. HALLER substitua l'amidure au sodium dans la préparation de cétones cycliques et mixtes sodées, dérivés qui, par l'action de différents iodures et chlorures, lui ont permis de produire toute une série de cétones polysubstituées ⁽⁴⁾.

(1) *Journ. Chem. Soc.*, t. LXV, p. 504; t. LXXI, p. 460; t. LXXIX, p. 391; t. LXXXI, p. 1520.

(2) Brevet allemand, n° 117623, 18 janvier 1901.

(3) BRÜHL : *Berichte*, t. XXXVI, p. 1306.

(4) HALLER et BAUER : *Ann. Chim. et Phys.*, t. XXVIII, p. 373 et t. XXIX, p. 313 (1913).

CLAISEN ⁽¹⁾, le suivant dans cette voie, prépara quelques dérivés de l'acétophénone (monométhyl, monobenzyl, diéthylacétophénone), par le même procédé. Toutefois il ne pensa pas à pousser la substitution jusqu'à l'obtention des triacétophénones.

En 1906, SEMMLER reconnut que l'amidure, à chaud, au sein du toluène, rompt la chaîne de la fénone et de la camphénylone, au voisinage du carboxyle, avec formation d'amides.

Entre temps, M. HALLER, en collaboration avec M. E. BAUER, reprenait l'étude de l'action de l'amidure de sodium sur les cétones et faisait une constatation analogue.

Ces auteurs remarquèrent, en effet ⁽²⁾, que la benzophénone se scinde sous l'influence de l'amidure de sodium en donnant de la benzamide et de la benzine.

Par l'action successive de l'amidure de sodium et des iodures alcooliques sur les cétones $R.CO.C^6H^5$, au sein du benzène, ils obtinrent les mono, di et triacétophénones ⁽³⁾.

Les mêmes auteurs prouvèrent ensuite que l'action d'un excès d'amidure, au sein du toluène, coupe les triacétophénones en benzène et amides triacétophéniques ⁽⁴⁾.

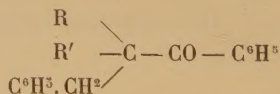
Enfin, ils saponifièrent les amides ainsi obtenus et préparèrent les acides triacétophéniques homologues de l'acide pivalique.

MM. HALLER et E. BAUER complétèrent leurs recherches en démontrant que la coupure se produisait toujours dans le sens prévu, quelle que soit la lourdeur du reste



Enfin, ils préparèrent les benzyldiméthylacétophénones et les amide et acide benzyldiméthylacétophéniques ⁽⁵⁾.

C'est alors que, sur le conseil de M. HALLER, il nous parut intéressant de préparer les cétones de formule



(1) CLAISEN : *Berichte*, t. XXXVIII, p. 697.

(2) A. HALLER et E. BAUER : *C. R.*, t. CXLVII, p. 824.

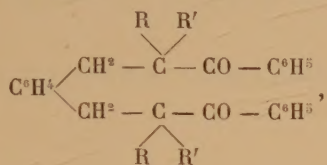
(3) A. HALLER et E. BAUER : *C. R.*, t. CXLVIII, p. 70.

(4) A. HALLER et E. BAUER : *C. R.*, t. CXLVIII, p. 127.

(5) A. HALLER et E. BAUER : *C. R.*, t. CXLIX, p. 5.

et de voir si par l'action de l'amidure de sodium on obtenait des réactions semblables aux réactions ci-dessus indiquées.

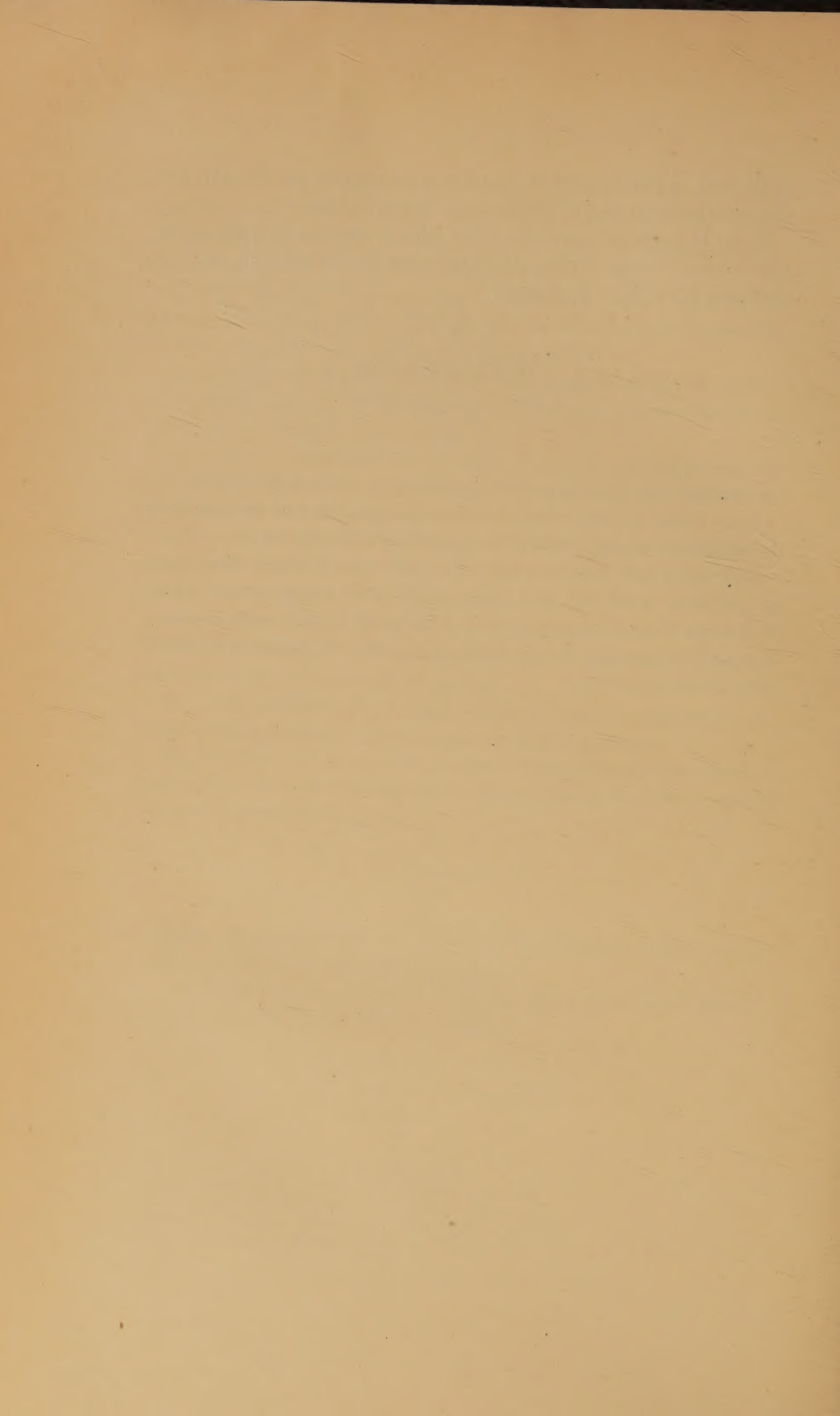
Ce fut la première partie de notre travail. Dans la seconde partie nous augmentâmes encore la complexité de la molécule et nous obtînmes les cétones de forme :



les chaînes latérales étant successivement en ortho, méta et para.

Nous avons ensuite scindé ces dicétones par l'action de l'amidure de sodium en excès et étudié les produits de la réaction.

Qu'il nous soit permis, avant d'exposer nos travaux, d'exprimer la profonde gratitude que nous avons pour notre vénéré maître M. HALLER. C'est à sa grande bienveillance et à ses savants conseils, chaque jour prodigués, que nous devons d'avoir pu mener à bien la série de nos recherches.



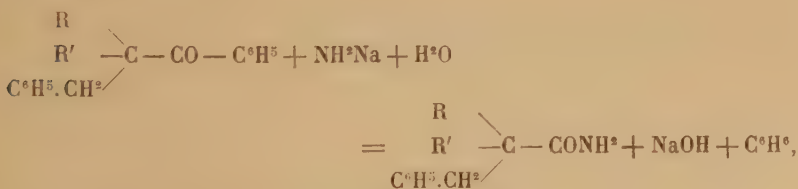
PREMIÈRE PARTIE

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

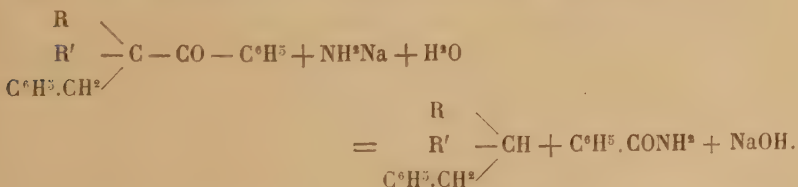
MM. A. HALLER et E. BAUER, au cours des recherches que nous avons signalées, avaient préparé un certain nombre de trialcoylacétophénonés. Ils avaient également préparé les benzyl, o-xylyl, p-xylyl, m-xylyl, p-méthoxybenzyl-diméthylacétophénonés (*).

Dans tous les cas, sous l'influence de l'amidure de sodium, ces cétones se sont coupées dans le même sens, c'est-à-dire en benzène et amides correspondantes.

Toutefois, il n'était pas impossible que la réaction change de sens dans le cas d'autres benzyl-dialcoylacétophénonés. Nos prévisions se sont réalisées. Nous avons bien obtenu la réaction représentée par l'équation.



mais aussi la scission en sens inverse suivant l'équation.



Toujours, les deux réactions sont simultanées. Il arrive même que

(*) A. HALLER et E. BAUER : C. R., t. CLIII, p. 21.

la seconde est plus importante que la première, mais l'équilibre entre elles paraît indépendant de la température à laquelle on opère et de la durée de la chauffe.

Nous avons donc isolé les amides benzyldialcoylacétiques formés et nous les avons saponifiés par l'acide sulfurique étendu, ce qui nous a permis d'obtenir facilement les acides correspondants.

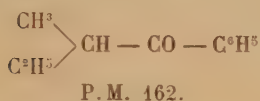
Nous avons également isolé les carbures prévus dans la seconde réaction.

Au cours de nos recherches, nous avons passé, pour la préparation des benzyldialcoylacétophénones, par des corps intermédiaires que nous signalerons, car ils n'étaient pas encore connus.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des dialcoylacétophénones.

Méthyléthylacétophénone :



PRÉPARATION. — Dans un ballon de 1.500 cm³, on introduit 500 cm³ de benzène pur anhydre, bien exempt de thiophène, 134 gr. (une molécule) d'éthylphénylcétone et enfin 40 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé.

On adapte au ballon un tube à brome et un réfrigérant ascendant. On chauffe alors au bain-marie jusqu'à ce que tout l'ammoniac se soit dégagé, ce qui demande environ quatre heures.

Des expériences dans lesquelles l'ammoniac était recueilli dans un vase taré, contenant de l'acide sulfurique dilué, nous ont permis de constater que la réaction n'était jamais intégrale. Dans les meilleures conditions, on obtient seulement 16 gr. d'ammoniac au lieu de 17 gr., chiffre théorique.

Le ballon est à ce moment rempli d'une masse formée par le dérivé sodé de l'éthylphénylcétone, insoluble dans le benzène. On laisse refroidir vers 40° et on ajoute, goutte à goutte, par le tube à brome, 156 gr. (une molécule) d'iodure d'éthyle. La réaction est énergique. La masse se liquéfie peu à peu en même temps qu'il se dépose de l'iode de sodium. Pour terminer on chauffe deux à trois heures au bain-marie.

Après refroidissement on verse peu à peu et avec précaution de l'eau distillée dans le ballon. On agite et, lorsque tout l'iodure de sodium est entré en dissolution, on sépare par décantation la couche benzénique surnageante ; on la lave à l'eau chlorhydrique puis à l'eau distillée, on la sèche sur du sulfate de soude anhydre et enfin on chasse le benzène, au bain-marie, par distillation.

Le résidu est fractionné à plusieurs reprises avec une puissante

colonne de Vigreux. On isole ainsi une portion passant à 230°. En dernier lieu on distille dans le vide.

Le rendement est sensiblement de 90 %, mais la partie qu'on peut séparer pure ne dépasse pas 75 %.

PROPRIÉTÉS. — La méthyléthylacétophénone est un liquide incolore, légèrement huileux, réfringent et d'odeur assez agréable. Elle bout à 230° sous 760 mm. et à 109° sous 10 mm. Elle ne cristallise pas même à très basse température. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme.

Analyses.

	1	2
Substance.	0,4525	0,4010
CO ²	0,4540	0,4801
H ² O	0,4197	0,4180

	TROUVÉ %		CALCULÉ pour C ¹⁴ H ¹⁴ O
	1	2	—
C	81,20	81,33	81,48
H	8,72	8,84	8,64

Oxime. — Nous avons préparé l'oxime de la méthyléthylacétophénone.

Dans un ballon on introduit 4 gr. de méthyléthylacétophénone et 50 cm³ d'alcool à 90°. On ajoute alors séparément 2 gr. de carbonate de potasse et 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans un peu d'eau.

On fait bouillir le mélange au réfrigérant à reflux pendant vingt-quatre heures. Après refroidissement on filtre et on évapore une partie de l'alcool; l'oxime se précipite sous une forme huileuse et cristalline après un certain temps. Elle est purifiée par des cristallisations dans l'alcool à 60°.

Ce sont de petits cristaux incolores qui fondent à 82°.

Analyse.

Substance	0,4515
CO ²	0,4447
H ² O	0,4159

Dosage d'azote.

Poids de substance	0,2246
Volume d'azote	15 cm ³ / ₄
Température	19°
Hauteur barométrique	757 ^{mm}

	TROUVÉ %	CALCULÉ pour C ¹¹ H ¹² NO
C	74,65	74,57
H	8,56	8,47
N	8,05	7,90

N. B. — Nous avons primitivement préparé la méthyléthylacétophénone par l'action de l'iodure de méthyle sur la normalpropylphénylcétone sodée. La réaction se fait bien, mais il est ensuite très difficile de séparer le produit cherché de la propylphénylcétone qui n'a pas réagi. C'est pourquoi nous nous sommes adressés au procédé que nous venons de décrire.

Méthylpropylacétophénone :



P. M. 176.

PRÉPARATION. — La méthylpropylacétophénone se prépare par le même procédé que la méthyléthylacétophénone. Dans l'appareil décrit pour l'obtention de cette dernière, on traite d'abord 134 gr. (une molécule) d'éthylphénylcétone dissoute dans 500 cm³ de benzène anhydre, par 40 gr. d'amidure de sodium. Après quatre heures de chauffe au bain-marie, on ajoute peu à peu au dérivé sodé qui s'est formé 160 gr. (une molécule) d'iodure de propyle normal. On chauffe encore quelques heures.

Après refroidissement on dissout l'iodure de sodium précipité en ajoutant peu à peu de l'eau distillée. On recueille la solution benzénique surnageante, qu'on lave avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec de l'eau distillée, à plusieurs reprises; on la sèche et on distille le benzène.

Le résidu est soigneusement fractionné et on recueille une portion importante qui bout à 244°. En dernier lieu, on distille dans le vide.

Le rendement dépasse 80 % en produit pur.

PROPRIÉTÉS. — La méthylpropylacétophénone est un liquide incolore, réfringent, d'odeur agréable, et de consistance légèrement huileuse. Elle bout à 244° sous 760 mm. et à 128° sous 15 mm. Elle ne cristallise pas lorsqu'on la refroidit même à très basse température. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans la plupart des solvants organiques.

Analyses.

	1	2
Substance	0,1241	0,1270
CO ²	0,3709	0,3801
H ² O	0,1026	0,1041

	TROUVÉ %		CALCULÉ pour C ¹² H ¹⁶ O
	1	2	—
C	81,52	81,63	81,81
H	9,25	9,17	9,09

Oxime. — Nous avons préparé l'oxime de la méthylpropylacétophénone en faisant réagir 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 2 gr. de carbonate de potasse dissous dans un peu d'eau, sur 5 gr. de méthylpropylacétophénone dissous dans 50 cm³ d'alcool à 70°.

Le mélange est maintenu à l'ébullition pendant vingt-quatre heures; après refroidissement on filtre et on évapore l'alcool; le résidu est repris par l'alcool absolu, puis abandonné à cristallisation. Les cristaux obtenus sont purifiés par des cristallisations successives dans l'alcool à 60°.

Ce sont de beaux cristaux incolores qui fondent à 76°.

Analyse.

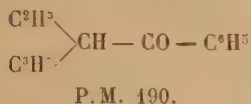
Substance	0,1321
CO ²	0,3636
H ² O	0,1073

Dosage d'azote.

Poids de substance	0 gr. 2671
Volume d'azote.	17 cm ³ 8
Température.	20°
Hauteur barométrique	765 ^{mm}

	TROUVÉ %	CALCULÉ pour C ¹² H ¹⁷ NO
	—	—
C	75,07	75,39
H	9,09	8,90
N	7,51	7,33

Ethylpropylacétophénone :



PRÉPARATION. — La préparation de ce corps s'effectue dans l'appareil indiqué précédemment et par une méthode analogue à celles employées pour les cétones déjà décrites.

On fait réagir 40 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé sur 148 gr. (une molécule) de propylphénylcétone normale dissoute dans 300 cm³ de benzène. Cette cétone se sode un peu moins bien que l'éthylphénylcétone et il est utile de chauffer un peu plus longtemps. Néanmoins, six heures, à la température du bain-marie bouillant, suffisent. Le dérivé sodé, comme celui de l'éthylphénylcétone, est insoluble dans le benzène et remplit le ballon d'une masse consistante.

On lui ajoute après un refroidissement partiel une molécule (160 gr.) d'iodure de propyle normal. La réaction est énergique et l'addition qui doit se faire peu à peu dure environ deux heures. Lorsqu'elle est terminée on chauffe encore deux heures. Après refroidissement on dissout l'iodure de sodium précipité avec de l'eau distillée. La solution benzénique traitée comme précédemment laisse après distillation du benzène un résidu liquide.

Un premier fractionnement à la pression ordinaire permet de séparer, d'abord un peu d'iodure de propyle et de propylphénylcétone. On recueille ensuite une fraction importante qui passe entre 255° et 260°. C'est cette fraction qui distillée à nouveau avec une bonne colonne permet d'obtenir l'éthylpropylacétophénone bouillant à 257°. Une dernière distillation dans le vide la donne pure et incolore.

Dans cette réaction comme dans les précédentes on obtient toujours un peu du dérivé di-propylé qu'il est facile de séparer dès le premier fractionnement.

Le rendement en produit pur est de 75 %, de la théorie.

PROPRIÉTÉS. — Comme les cétones précédentes, l'éthylpropylacétophénone est un liquide incolore, réfringent, d'odeur assez agréable et de consistance légèrement huileuse. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans la plupart des solvants organiques.

Elle bout à 257° à la pression ordinaire et à 138° sous 19 mm. Elle ne cristallise pas.

Analyses.

	1	2
Substance.	0,1349	0,1527
CO ²	0,4052	0,4599
H ² O.	0,1145	0,1317

	TROUVÉ %		CALCULÉ pour C ¹³ H ¹⁸ O
	1	2	—
C	81,92	82,15	82,11
H	9,50	9,65	9,47

Oxime. — L'oxime obtenue en faisant réagir, dans l'alcool à 70°, 2 gr. de carbonate de potasse et 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans un peu d'eau sur 5 gr. 50 de cétone ne cristallise pas.

Nous l'avons purifiée par distillation dans le vide. Le liquide incolore ainsi obtenu bout à 150° sous 25 mm.

Analyse.

Substance	0,1292
CO ²	0,3601
H ² O	0,1086

Dosage d'azote.

Poids de substance.	0 gr. 2751
Volume d'azote.	16 cm ³ 1
Température.	18°
Hauteur barométrique	765 ^{mm}

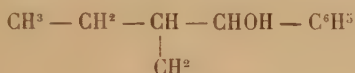
	TROUVÉ %	CALCULÉ pour C ¹³ H ¹⁹ NO
	—	—
C	76,01	76,10
H	9,41	9,26
N	6,90	6,82

CHAPITRE II

Réduction des dialcoylacétophénones.

Les dialcoylacétophénones réduites par l'alcool absolu et le sodium donnent normalement les alcools correspondants. Toutefois, une partie subit une réduction moins avancée comme nous le verrons par la suite.

Propyl-méthyl-1-phénylcarbinol :



P. M. 164.

PRÉPARATION. — Dans un ballon de 500 cm³ surmonté d'un réfrigérant à reflux on introduit 33 gr. de méthyléthylacétophénone et 200 gr. d'alcool absolu. On ajoute alors en deux fois 35 gr. de sodium métallique. Lorsque la réaction s'est un peu calmée on termine en chauffant deux heures au bain d'huile à 130°. On s'assure alors qu'il ne reste pas de sodium non attaqué et on verse le produit de la réaction dans un excès d'eau froide. Le tout est agité dans une ampoule à décantation avec de l'éther. La solution étherée est séparée et l'extraction à l'éther de la solution aqueuse est répétée à deux reprises. Les solutions étherées réunies sont desséchées sur du sulfate de soude anhydre; l'éther est distillé au bain-marie et le résidu fractionné dans le vide.

Il passe d'abord quelques gouttes d'un liquide très odorant, puis le thermomètre monte jusqu'à 115° sous 13 mm. On recueille le produit qui passe jusqu'à 125°. A ce moment, la distillation s'arrête et si on élève la température, le ballon qui contient le produit se trouble et il passe une petite quantité d'eau, en même temps il distille un liquide incolore ou à peine teinté, mais le thermomètre ne reste fixe à aucune heure. Il est vraisemblable qu'il s'est produit une pinacone qui se déshydrate partiellement. D'ailleurs, les quantités très faibles obtenues ne permettent pas d'essayer un fractionnement.

Le produit qui a distillé entre 115° et 123° est redistillé sous pression réduite et on obtient un liquide parfaitement incolore qui est l'alcool cherché.

PROPRIÉTÉS. — Le propyl-méthyl-1-phénylcarbinol est un liquide incolore, légèrement visqueux, bouillant à 120° sous 13 mm. Il est soluble dans les solvants organiques et insoluble dans l'eau. Son odeur est très faible.

Analyses.		
Substance		0,1605
CO ²		0,4731
H ² O		0,1410
	TROUVÉ %	CALCULÉ pour C ¹¹ H ¹⁶ O
C	80,39	80,48
H	9,84	9,75

Ether acétique. — Comme les pourcentages de carbone et d'hydrogène sont assez peu différents entre la cétone et l'alcool correspondants, qu'en outre les points d'ébullition de ces corps sont voisins, nous avons préparé l'éther acétique du composé obtenu.

PRÉPARATION. — Dans un ballon à acétylation on introduit 13 gr. 20 de propylméthyl-1-phénylcarbinol, 30 gr. d'anhydride acétique et 2 gr. d'acétate de soude fondu. On chauffe au bain d'huile à 150° pendant deux heures. La réaction n'est violente à aucun moment. Après refroidissement on ajoute une certaine quantité d'eau et on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure. On sépare par décantation la partie huileuse qui surnage et la lave avec une solution étendue de carbonate de soude.

Le résidu est desséché sur du chlorure de calcium anhydre et distillé dans le vide. On rejette les premières portions, d'ailleurs peu importantes, et on recueille ce qui passe entre 120° et 125° sous 10 mm. On a ainsi l'éther acétique cherché avec un rendement de 90 %. Il se présente sous la forme d'eau liquide incolore, peu odorant, visqueux et bouillant à 123° sous 10 mm. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, l'éther et les autres solvants organiques usuels.

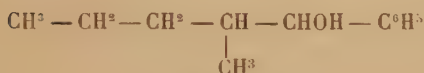
Analyse.		
Substance		0,1659
CO ²		0,4610
H ² O		0,1320
	TROUVÉ %	CALCULÉ pour C ¹² H ¹⁸ O ²
C	75,79	75,72
H	8,73	8,94

Nous nous sommes ensuite assuré que l'éther acétique formé donnait bien par saponification, au moyen de la potasse alcoolique, les résultats attendus.

Pour cela nous avons chauffé pendant quatre heures au bain-marie 2 gr. environ d'éther acétique avec 20 cm³ de potasse alcoolique normale. L'excès de potasse a été titré ensuite volumétriquement.

Calculé en acide acétique dans C ¹² H ¹⁸ O ²	29,1 %
Trouvé.	29,3

Butyl-méthyl-1-phénylcarbinol :



P. M. 178.

PRÉPARATION. — La préparation de ce composé est calquée sur celle de l'alcool précédent.

35 gr. de méthylpropylacétophénone sont dissous dans 200 gr. d'alcool absolu et additionnés de 35 gr. de sodium métallique. La réaction est achevée comme plus haut et le produit brut est fractionné entre 125° et 135° sous 12 mm. Comme précédemment, il reste un peu de produit à point d'ébullition sensiblement plus élevé.

La portion 125°-135° est fractionnée à nouveau et passe presque entièrement entre 126° et 127° sous 12 mm. Le produit ainsi obtenu est l'alcool cherché.

PROPRIÉTÉS. — Le butylméthyl-1-phénylcarbinol est un liquide incolore, légèrement huileux, presque inodore, insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques.

Analyse.

Substance	0,1794	
CO ²	0,5302	
H ² O	0,1680	
		CALCULÉ
	TROUVÉ %	pour C ¹² H ¹⁸ O
	—	—
C	80,60	80,89
H	10,48	10,11

Ether acétique. — L'éther acétique du butylméthyl-1-phénylcarbinol a été préparé en chauffant un bain d'huile à 150°, pendant

deux heures, dans un ballon *ad hoc* 17 gr. 80 du carbinol avec 35 gr. d'anhydride acétique et 2 gr. d'acétate de soude fondu.

Après un traitement analogue à celui employé pour l'éther acétique du propylméthyl-1-phénylcarbinol, le résidu est fractionné dans le vide.

L'éther acétique cherché passe presque pur et il suffit de le distiller une seconde fois pour l'avoir parfaitement incolore et bouillant à point fixe.

PROPRIÉTÉS. — C'est un liquide, incolore, sans odeur, peu mobile et qui bout à 136° sous 13 mm. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans la benzine, l'éther, etc.

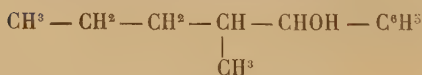
Analyse.

Substance	0,1717	
CO ²	0,4793	
H ² O	0,1439	
		CALCULÉ
	TROUVÉ %	pour C ¹⁴ H ²⁰ O ²
C	76,13	76,36
H	9,37	9,09

Nous avons en outre saponifié par une quantité connue de potasse alcoolique normale, environ 2 gr. d'éther acétique.

Calculé en acide acétique pour C ¹⁴ H ²⁰ O ² . . .	27,3 %
Trouvé	27,0

Butyl-éthyl-1-phénylcarbinol :



P. M. 492

PRÉPARATION. — Comme pour l'obtention des carbinols précédents on réduit 38 gr. d'éthylpropylacétophénone dissoute dans 200 gr. d'alcool absolu par 35 gr. de sodium. La réaction est terminée comme il a été indiqué plus haut. Après traitement par l'eau, extraction à l'éther, le résidu est fractionné dans le vide.

La portion 130-140° sous 11 mm. est recueillie et redistillée. On obtient ainsi l'alcool cherché qui bout à 134° sous 11 mm. Comme précédemment une partie de la cétone subit une réduction moins avancée avec formation de produits à point d'ébullition élevé.

PROPRIÉTÉS. — Le butyléthyl-1-phénylcarbinol est liquide, incolore, inodore, visqueux. Il est soluble dans les solvants organiques et insoluble dans l'eau.

Analyse.

Substance	0,1746	
CO ²	0,5181	
H ² O	0,1690	
		CALCULÉ pour C ¹³ H ²⁰ O
	TROUVÉ %	—
C	80,92	81,24
H	10,83	10,41

Ether acétique. — On l'obtient en chauffant 19 gr. du carbinol qui vient d'être décrit; 35 gr. d'anhydride acétique et 2 gr. d'acétate de soude fondu pendant deux heures à 150°.

Après traitement à l'eau puis au carbonate de soude aqueux à 10 °/o, le résidu desséché est fractionné sous pression réduite.

On obtient ainsi facilement l'éther acétique du butyléthyl-1-phénylcarbinol.

PROPRIÉTÉS. — C'est un liquide, incolore, inodore, plus fluide que l'alcool correspondant. Il bout à 144° sous 12 mm. Il est soluble dans les solvants organiques et insoluble dans l'eau.

Analyse.

Substance	0,1685	
CO ²	0,4748	
H ² O	0,1448	
		CALCULÉ pour C ¹³ H ²² O ²
	TROUVÉ %	—
C	76,85	76,92
H	9,61	9,40

La saponification de cet éther acétique par la potasse alcoolique normale a donné les résultats suivants :

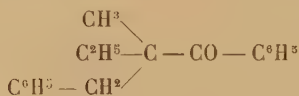
Calculé en acide acétique pour C ¹³ H ²² O ² . . .	25,6 %
Trouvé — — — — —	25,9

CHAPITRE III

Préparation des benzyldialcoylacétophénones.

Les dialcoylacétophénones, dont nous venons de décrire le mode de préparation et les propriétés, nous ont servi à préparer un certain nombre de benzyldialcoylacétophénones.

Méthyléthylbenzylacétophénone :



P. M. 252.

PRÉPARATION. — On utilise pour la préparation de cette cétone l'appareil décrit pour la préparation des dialcoylacétophénones.

Dans le ballon on introduit 500 cm³ de benzène et 162 gr. (une molécule) de méthyléthylacétophénone. On ajoute alors 40 gr. d'amidure de sodium très finement pulvérisé et on chauffe au bain-marie. La réaction est beaucoup moins intense que dans la préparation des dialcoylacétophénones. Il faut chauffer pendant huit heures au moins et le ballon se trouve alors rempli d'une masse formée par le dérivé sodé. Après s'être assuré qu'il ne se dégage plus de gaz ammoniac, on laisse refroidir et on ajoute peu à peu par le tube à brome 130 gr. de chlorure de benzyle pur, nouvellement rectifié. Cette addition est moins longue que celle des iodures alcooliques dans les réactions précédemment décrites, néanmoins le mélange s'échauffe assez vivement. On termine en chauffant au bain-marie pendant quatre heures.

Il arrive assez fréquemment que le ballon se trouve alors rempli d'une gelée translucide due au chlorure de sodium qui s'est précipité.

On ajoute peu à peu de l'eau distillée de façon à dissoudre ce chlorure de sodium et à décomposer l'amidure de sodium qui pour

rait ne pas être entré en réaction. La solution benzénique surnageante est séparée par décantation, lavée à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau distillée et séchée sur du sulfate de soude anhydre. On distille le benzène.

Le résidu est fractionné avec une colonne de Vigreux. Toutefois, il faut employer une colonne de quatre à cinq plateaux au plus et opérer dans le vide. Il passe tout d'abord un peu de chlorure de benzyle inaltéré, puis le thermomètre monte et il passe de la méthyléthylacétophénone qui n'a pas réagi. Enfin, on recueille la méthyléthylbenzylacétophénone qu'une nouvelle rectification permet d'obtenir à l'état pur.

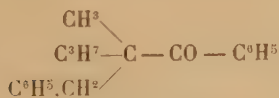
PROPRIÉTÉS. — La méthyléthylbenzylacétophénone est un liquide incolore qui jaunit légèrement à l'air et qui se décompose légèrement lorsqu'on essaie de la distiller à la pression ordinaire. Dans le vide, elle bout à 201° sous 18 mm. Elle est visqueuse, réfringente, et ne cristallise pas même par un refroidissement énergique. Elle est insoluble dans l'eau et miscible à la plupart des solvants organiques.

Analyses.

	1	2
Substance	0,4503	0,4587
CO ²	0,4710	0,4975
H ² O	0,1080	0,1099

	TROUVÉ %		CALCULÉ pour C ¹⁴ H ²⁰ O
	1	2	—
C	85,46	85,49	85,71
H	8,04	7,75	7,93

Méthylpropylbenzylacétophénone :



P. M. 266.

PRÉPARATION. — Le méthylpropylbenzylacétophénone se prépare par un procédé analogue à la méthyléthylbenzylacétophénone. Dans 500 cm³ de benzène on dissout 176 gr. (une molécule) de méthylpropylacétophénone. Le mélange est introduit dans l'appareil qui nous a servi pour les cétones précédentes et on ajoute 40 gr. d'amidure de sodium très finement pulvérisé. On chauffe au bain-marie et lorsque

le dérivé sodé est formé, c'est-à-dire lorsqu'il ne se dégage plus d'ammoniac, ce qui demande environ huit heures, on ajoute goutte à goutte 130 gr. de chlorure de benzyle pur. La réaction est assez vive. Lorsqu'elle est terminée, on chauffe encore quelques heures et on laisse refroidir. Le chlorure de sodium et l'amidure de sodium qui n'aurait pas réagi sont dissous par une addition prudente d'eau distillée. La solution benzénique surnageante est lavée à l'eau chlorhydrique, à l'eau distillée et séchée sur du sulfate de soude anhydre. Le benzène est distillé et le résidu est fractionné dans le vide. Il passe tout d'abord du chlorure de benzyle, puis un peu de méthylpropylacétophénone. Enfin, le thermomètre monte assez rapidement et on recueille ce qui passe, sauf les dernières portions dont le point d'ébullition est plus élevé. L'importante fraction recueillie est soumise à une nouvelle rectification qui donne le produit pur. Le rendement est de 60 % de la théorie.

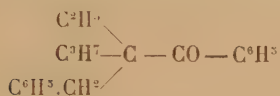
PROPRIÉTÉS. — Le méthylpropylbenzylacétophénone est un liquide incolore, visqueux, réfringent. Elle bout à 235° sous 40 mm. de la température ordinaire, elle ne peut être distillée sans se colorer un peu, par suite d'une légère décomposition.

Elle est insoluble dans l'eau, mais miscible avec la plupart des solvants organiques.

Nous n'avons pu la faire cristalliser même par un refroidissement très énergique.

Analyses.			
	1	2	
Substance	0,4546	0,4498	
CO ²	0,4846	0,4702	
H ² O	0,4162	0,4114	
	TROUVÉ %		CALCULÉ
	1 2		pour C ¹² H ²² O
C	85,48	85,60	85,71
H	8,41	8,32	8,27

Ethylpropylbenzylacétophénone :



P. M. 280.

PRÉPARATION. — Dans l'appareil ordinaire, on introduit 500 cm³ de benzène anhydre, 190 gr. d'éthylpropylacétophénone (dont la préparation a été décrite plus haut) et 40 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé.

Après huit heures de chauffe au bain-marie, il ne se dégage généralement plus d'ammoniac et le dérivé sodé de l'éthylpropylacétophénone est entièrement formé. On ajoute alors goutte à goutte par le tube à brome 130 gr. de chlorure de benzyle et lorsque la réaction assez vive est calmée, on chauffe quelques heures encore au bain-marie.

Après refroidissement, on ajoute avec précaution de l'eau distillée. On recueille la solution benzénique qui est lavée à l'eau chlorhydrique, à l'eau distillée et séchée sur du sulfate de soude anhydre.

Le benzène distillé abandonne un résidu huileux qui est fractionné dans le vide. On recueille d'abord un peu de chlorure de benzyle inaltéré. Ensuite un mélange d'éthylpropylacétophénone avec un peu d'éthylpropylbenzylacétophénone. Lorsqu'on voit la température monter rapidement, on recueille l'importante portion qui passe en rejetant seulement les derniers centimètres cubes qui restent dans le ballon.

Un nouveau fractionnement donne le produit pur avec un rendement de 60 %.

Au contraire des cétones précédentes, cette dernière est cristallisée, Après quelques semaines à la glacière, le liquide précédent se prend en une masse cristalline qui peut être purifiée par des cristallisations dans l'alcool à 90°.

PROPRIÉTÉS. — L'éthylpropylbenzylacétophénone donne de beaux cristaux incolores qui fondent à 52° en un liquide transparent, très réfringent. Elle bout à 223° sous 20 mm. Elle est soluble dans la benzène, dans l'alcool fort et dans la plupart des solvants organiques.

Analyses.

	1	2	
Substance ₁	0,1246	0,1429	
CO ₂	0,3915	0,4485	
H ₂ O	0,0966	0,1100	
	TROUVÉ %		CALCULÉ
	1 2		POUR C ¹² H ²⁴ O
C	85,70	85,59	85,71
H	8,68	8,61	8,57

CHAPITRE IV

Réactions des benzyldialcoylacétophénones.

Tandis qu'avec les dialcoylcétophénones nous avons obtenu d'une façon constante les oximes correspondantes il nous a été impossible de préparer celles des benzyldialcoylacétophénones. M. HALLER avait pourtant obtenu celle de la benzyldiméthylacétophénone (1). Dans tous les cas nous avons obtenu un peu d'une huile incristallisable et la majeure partie de la cétone est restée inaltérée.

Nous n'avons pas été plus heureux dans les essais que nous avons fait afin d'obtenir des semicarbazones.

§ 1. — RÉDUCTION DE BENZYLDIALCOYLACÉTOPHÉNONES.

Les benzyldialcoylacétophénones donnent par réduction, au moyen du sodium et de l'alcool absolu, les alcools correspondants. Toutefois, nous n'avons pu isoler ces alcools à l'état pur. Ils ne cristallisent pas, en effet, ni ne donnent de dérivés cristallisés. Dans ces conditions, il nous était impossible de nous baser sur l'analyse seule pour démontrer la pureté des produits obtenus.

En effet, si nous prenons comme exemple la méthyléthylbenzylacétophénone, nous constatons que la teneur en carbone de ce composé étant de 85,71 %, celle de l'alcool correspondant est de 85,04 %.

Les phényluréthanes n'ont pu être obtenus. Quant aux éthers acétiques, leur point d'ébullition est trop proche de celui des alcools correspondants pour permettre un fractionnement effectif.

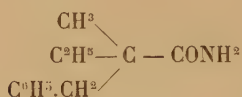
§ 2. — ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM EN EXCÈS SUR LES BENZYLDIALCOYLACÉTOPHÉNONES.

Comme nous l'avons indiqué dans le début de cette partie l'action de l'amidure de sodium en excès sur les benzyldialcoylacétophé-

(1) A. HALLER et E. BAUER : *Ann. Ph. et Ch.*, t. XXVIII, p. 399.

nones conduit à l'obtention des amides benzyldialcoylacétiques. Toutefois, à côté de ces amides nous avons toujours obtenu les carbures provenant de la scission de la molécule en sens inverse.

Amide méthyléthylbenzylacétique :



P. M. 191.

Dans un ballon de 500 cm³ on introduit 50 gr. (1/5 de molécule) de méthyléthylbenzylacétophénone et 250 cm³ de xylol du commerce. On ajoute alors 30 gr. d'amidure de sodium très finement pulvérisé. On adapte au ballon un bon réfrigérant ascendant et on chauffe le mélange au bain d'huile. Quand la température d'ébullition du xylol est atteinte (c'est-à-dire vers 140°) une réaction tumultueuse se déclare et il est nécessaire de retirer le ballon du bain. Après quelques instants, l'ébullition se régularise et le ballon introduit à nouveau dans le bain d'huile est maintenu pendant six heures à l'ébullition.

On laisse alors refroidir et on ajoute goutte à goutte, avec beaucoup de prudence, de l'eau distillée. Il reste de l'amidure de sodium en excès et chaque goutte d'eau produit un crépitement intense. En même temps, il se dégage de l'ammoniaque. Quand l'eau ne produit plus de réaction on décante la solution xylénique surnageante, on la lave à plusieurs reprises à l'eau acidulée d'abord, à l'eau distillée ensuite et on la sèche sur du sulfate de soude anhydre.

Le xylène étant distillé il reste un résidu visqueux que l'on fractionne dans le vide.

Sous une pression de 25 mm. on obtient une première portion qui bout entre 100° et 120°, puis le thermomètre monte pour se fixer aux environs de 200°. Cette portion est fractionnée à nouveau sous pression réduite. C'est l'amide cherché. Le rendement est de 30 %.

PROPRIÉTÉS. — L'amide méthyléthylbenzylacétique est un liquide épais, à peine teinté en jaune; il est soluble dans la plupart des liquides organiques, mais peu soluble dans la ligroïne. Il est insoluble dans l'eau.

Elle bout à 195° sous 25 mm.

Analyses.

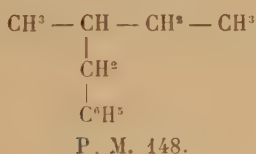
	1	2
Substance	0,1671	0,1514
CO ²	0,4624	0,4209
H ² O	0,1347	0,1227

Dosage d'azote.

Poids de substance	0,2380
Volume d'azote	16 c.c. 1
Température	15°
Hauteur barométrique	760 ^{mm} ,5

	TROUVÉ %			CALCULÉ pour C ¹² H ¹⁷ NO
	1	2	3	—
C	75,47	75,62	»	75,39
H	9,02	9,07	»	8,90
N	»	»	7,7	7,33

Benzyl-2-butane :



Dans la préparation de l'amide méthyléthylbenzylacétique on obtient, lors du premier fractionnement, une portion qui bout entre 100° et 120° sous 25 mm.

Cette portion est assez faible, mais en répétant la coupure sur une plus grande quantité assez importante de méthyléthylbenzylacétophénone on peut obtenir assez de produit pour faire une rectification fractionnée.

On constate aussi que l'on se trouve en présence d'un liquide mobile qui, à l'analyse, donne les chiffres du benzyl-2-butane.

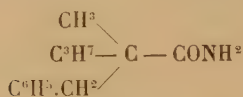
PROPRIÉTÉS. — C'est un liquide mobile d'odeur forte, rappelant celle du citron et de la térébenthine; il est soluble dans tous les solvants organiques usuels et insoluble dans l'eau. Il bout à 102° sous 15 mm.

Analyses.

	1	2
Substance	0,1322	0,1287
CO ²	0,4310	0,4201
H ² O	0,1305	0,1264

	TROUVÉ %		CALCULÉ pour C ¹⁴ H ¹⁶
	1	2	—
C	88,92	89,03	89,19
H	11,05	10,99	10,81

Amide méthylpropylbenzylacétique :



P. M. 205.

On la prépare par un procédé analogue à celui qui a permis d'obtenir l'amide méthyléthylbenzylacétique.

Dans un ballon de 500 cm³ on introduit 55 gr. de méthylpropylacétophénone, 250 cm³ de xylol du commerce et 30 gr. d'amidure de sodium très finement pulvérisé. On maintient le tout au bain d'huile à la température d'ébullition du xylol, pendant six heures, en observant les précautions indiquées pour la préparation de l'amide méthyléthylbenzylacétique.

Après avoir laissé refroidir, on ajoute de l'eau distillée, on agite et on sépare la solution xylénique qui est lavée à l'eau chlorhydrique, à l'eau distillée et séchée sur du sulfate de soude anhydre.

Le xylène est distillé et le résidu fractionné dans le vide.

Il passe une première fraction assez peu importante vers 115° sous 35 mm. Puis le thermomètre monte peu à peu jusqu'à 240°. Cette seconde fraction est recueillie et il ne reste dans le ballon qu'une quantité insignifiante de produit résineux qui bout beaucoup plus haut.

La fraction 240° est distillée à nouveau et on obtient ainsi un liquide à peine coloré qui, abandonné à lui-même cristallise au bout d'un temps assez long.

Purifié par des cristallisations successives dans l'alcool à 60°, on obtient de beaux cristaux incolores. Quelquefois le produit se présente en fines aiguilles feutrées ; mais dans les deux cas le point de fusion est le même soit à 81°.

L'analyse démontra que ce produit est bien celui que la réaction devait donner, c'est-à-dire l'amide méthylpropylbenzylacétique.

Analyses.

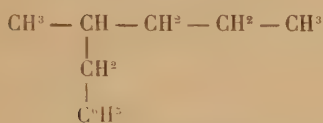
	1	2
Substance	0,1651	0,1558
CO ²	0,4601	0,4349
H ² O	0,1374	0,1314

Dosage d'azote.

Poids de substance	0,2256
Volume d'azote	13 c.c. 5
Température	19°
Hauteur barométrique	763 ^{mm}

	TROUVÉ %			CALCULÉ pour C ¹³ H ¹⁹ NO
	1	2	3	—
C	76,01	76,13	»	76,10
H	9,31	9,44	»	9,24
N	»	»	7,1	6,82

Benzyl-2-pentane :



P. M. 162

Le premier corps obtenu dans le fractionnement du produit brut de la préparation de l'amide méthylpropylbenzylacétique est en petite quantité. Mais en réunissant le résultat de plusieurs opérations on obtient un produit qui, rectifié, bout à 110° sous 25 mm.

Ce corps est le benzyl-2-pentane.

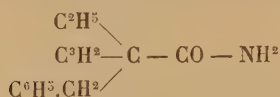
PROPRIÉTÉS. — Liquide mobile d'odeur forte et assez agréable. Il est soluble dans les solvants organiques et insoluble dans l'eau.

Analyses.

	1	2
Substance	0,1261	0,1275
CO ²	0,4102	0,4143
H ² O	0,1268	0,1289

	TROUVÉ %		CALCULÉ pour C ¹² H ¹⁸
	1	2	—
C	88,71	88,62	88,89
H	11,25	11,31	11,11

Amide éthylpropylbenzylacétique :



P. M. 219.

PRÉPARATION. — Dans un ballon de 500 cm³ on introduit 60 gr. d'éthylpropylbenzylacétophénone, 30 gr. d'amidure de sodium pulvérisé et 250 gr. de xylol commercial anhydre.

On maintient au bain d'huile à 145° environ pendant six heures en observant les précautions indiquées dans la préparation des amides précédentes.

Après refroidissement on ajoute de l'eau distillée, par petites portions. On agite, on sépare la solution xylénique qui est lavée à l'eau chlorhydrique, à l'eau distillée et séchée sur le sulfate de soude anhydre.

Après distillation du xylène, il reste un résidu visqueux que l'on fractionne dans le vide.

Il passe d'abord une fraction assez mobile qui bout vers 120° sous 24 mm., puis la température s'élève peu à peu et se fixe aux environs de 230° et la totalité du produit restant distillé à cette température sauf un léger résidu.

On fractionne à nouveau dans le vide cette seconde fraction et on obtient un liquide incolore qui est l'amide cherchée.

PROPRIÉTÉS. — L'amide éthylpropylbenzylacétique est un liquide incolore très visqueux que nous n'avons pu obtenir cristallisé. Il est assez soluble dans tous les solvants organiques sauf dans l'éther de pétrole. Il est à peine odorant et bout à 223° sous 25 mm.

Analyses.

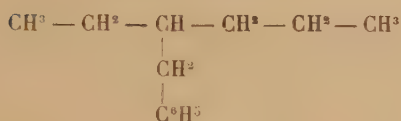
	1	2
Substance	0,4893	0,4767
CO ²	0,5358	0,4990
H ² O	0,4617	0,4532

Dosage d'azote.

Poids de la substance.	0,2085
Volume d'azote.	10 c.c. 8
Température	16°
Hauteur barométrique.	759 ^{mm}

	TROUVÉ %			CALCULÉ pour C ¹⁴ H ¹¹ NO
	1	2	3	
C	77,19	77,02	»	75,71
H	9,56	9,70	»	9,58
N	»	»	6,6	6,39

Benzyl-3-hexane :



P. M. 176.

PRÉPARATION. — Dans la réaction de l'amidure en excès sur l'éthyl-propylbenzylacétophénone, nous avons obtenu en fractionnant le résidu de la solution xylénique une première portion passant à 120° environ sous 24 mm.

Cette portion est assez importante. En fractionnant le résultat de plusieurs opérations, on obtient un liquide assez mobile, odorant et qui est le benzyl-3-hexane.

PROPRIÉTÉS. — Le benzyl-3-hexane est un liquide mobile, d'odeur forte, se rapprochant de celle des carbures précédemment décrits. Il est soluble dans les solvants organiques et insoluble dans l'eau.

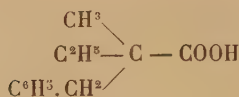
La proportion obtenue dans la réaction est sensiblement plus forte que celle des carbures précédents dans les réactions analogues.

Analyses.

	TROUVÉ %		CALCULÉ pour C ¹³ H ¹⁰
	1	2	
Substance	0,1370	0,1456	
CO ²	0,4447	0,4732	
H ² O	0,1396	0,1508	

	TROUVÉ %		CALCULÉ pour C ¹³ H ¹⁰
	1	2	
C	88,52	88,64	88,63
H	11,40	11,59	11,37

Acide méthyléthylbenzylacétique.



P. M. 192.

PRÉPARATION. — L'acide méthyléthylbenzylacétique se prépare facilement en chauffant en tube scellé l'amide méthyléthylbenzylacétique avec de l'acide sulfurique à 50 % ou de l'acide chlorhydrique concentré.

Par exemple, dans une expérience, on prend 10 cm³ d'acide chlorhydrique commercial pur, 2 gr. d'amide méthyléthylbenzylacétique et on chauffe le tout en tube scellé pendant six heures à 130°.

Après refroidissement le tube est ouvert avec les précautions ordinaires. Le contenu est transvasé dans une ampoule à décantation et additionné de 100 cm³ d'eau distillée. On enlève avec de l'éther les dernières portions du produit qui restent adhérentes aux parois du tube sous la forme d'un liquide visqueux. Le tout est introduit dans l'ampoule. On extrait à plusieurs reprises à l'éther. Les solutions éthérées recueillies sont lavées à l'eau distillée pour enlever les traces d'acide minéral. On les agite ensuite avec une solution de carbonate de soude à 10 %. Cette solution décantée est lavée à l'éther, puis on en précipite l'acide par l'acide chlorhydrique étendu. Il vient surnager sous la forme d'un liquide huileux. On l'enlève à l'éther. On évapore ce dernier. Le produit ainsi obtenu ne cristallise pas par abandon à la glacière ou par évaporation lente des solvants.

Nous en avons préparé une certaine quantité et nous l'avons distillé dans le vide. On obtient ainsi un produit très épais, incolore et qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline. Il est purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool à 60°.

PROPRIÉTÉS. — L'acide méthyléthylbenzylacétique est un solide blanc en beaux cristaux, soluble dans les solvants organiques et les solutions alcalines.

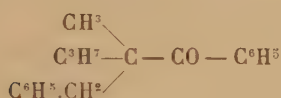
Il fond à 31° et bout à 180° sous 18 mm.

Analyses.

	1	2
Substance	0,1679	0,1687
CO ²	0,4600	0,4632
H ² O	0,1217	0,1298

	TROUVÉ %		CALCULÉ pour C ¹² H ¹⁶ O ²
	1	2	—
C	74,72	74,89	75
H	8,31	8,55	8,33

Acide méthylpropylbenzylacétique :



P. M. 206.

PRÉPARATION. — On introduit 2 gr. d'amide méthylpropylbenzylacétique et 10 cm³ d'acide chlorhydrique pur commercial dans un tube que l'on scelle à la lampe.

Après avoir chauffé six heures à 130°, on laisse refroidir. Le tube est ouvert et son contenu traité comme il a été dit pour la préparation de l'acide méthyléthylbenzylacétique. Après avoir lavé la solution étherée à l'eau distillée, on extrait au carbonate de soude et on précipite par l'acide chlorhydrique. Cette opération est répétée comme précédemment. Une dernière fois, on fait passer l'acide en solution dans l'éther et on abandonne celui-ci à l'évaporation. On obtient de beaux cristaux qui sont purifiés par des cristallisations dans l'alcool à 60°.

PROPRIÉTÉS. — L'acide méthylpropylbenzylacétique est un solide blanc, bien cristallisé, soluble dans les solvants organiques, insoluble dans l'eau.

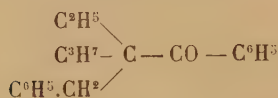
Il fond à 47° et bout sans décomposition sous pression réduite :

Analyses.

	1	2
Substance	0,1910	0,1825
CO ²	0,5303	0,5049
H ² O	0,1519	0,1465

	TROUVÉ %		CALCULÉ pour C ¹² H ¹⁸ O ²
	1	2	—
C	75,72	75,45	75,73
H	8,90	8,98	8,72

Acide éthylpropylbenzylacétique :



P. M. 220.

PRÉPARATION. — On chauffe, en tube scellé, 2 gr. d'amide éthylpropylbenzylacétique avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique pur du commerce. Après avoir maintenu le tout pendant sept heures à 130°, on ouvre le tube, on fait passer en solution dans l'éther la couche huileuse qui surnage l'acide chlorhydrique. La solution éthérée est lavée à l'eau distillée, puis épuisée au carbonate de soude à 10 %. L'acide cherché est précipité de la solution alcaline par l'acide chlorhydrique dilué.

Le traitement est répété une seconde fois. En dernier lieu, la couche huileuse est extraite à l'éther. Par évaporation, l'acide ne cristallise pas. Nous avons alors réuni le résultat de plusieurs opérations. Le liquide visqueux obtenu est coloré en jaune brun.

On le distille dans le vide. Il passe sous la forme d'un liquide incolore et à température constante.

Nous l'avons alors abandonné à la glacière. Nous l'avons aussi mis en solution dans l'éther, dans l'alcool à 60° et laissé évaporer lentement ces solvants. Même après un temps très long, nous n'avons pu l'obtenir cristallisé.

PROPRIÉTÉS. — C'est un liquide incolore, très épais, soluble dans les solvants organiques et les lessives alcalines, insoluble dans l'eau.

Il bout à 201° sous 18 mm.

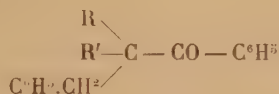
Analyses.

	1	2	
Substance	0,1537	0,1586	
CO ²	0,4285	0,4429	
H ² O	0,1270	0,1326	
	TROUVÉ %		CALCULÉ
	1 2		pour C ¹⁴ H ²⁰ O ²
C	76,04	76,21	76,36
H	9,25	9,36	9,09

DEUXIÈME PARTIE

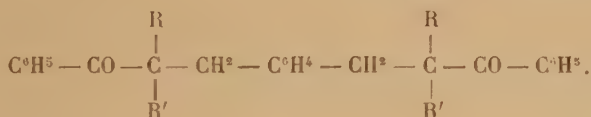
CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Dans la première partie de notre travail, nous avons démontré comment se conduisaient les cétones de la forme :



en présence d'un excès d'amidure de sodium.

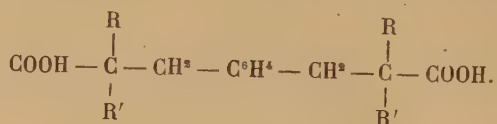
Dans la deuxième partie nous avons cherché à nous rendre compte de la façon dont se comporteraient les cétones plus complexes de la forme :



Il était vraisemblable que les réactions seraient analogues et, en effet, après avoir préparé les dicétones de formule indiquée, nous avons constaté que, quelle que soit la position des chaînes latérales, sur le noyau benzénique central, on obtient les amides prévues :



Ces amides obtenues nous ont permis de préparer les acides prévus :

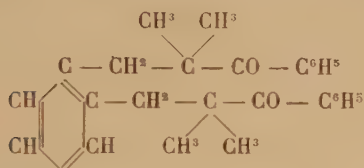


C'est l'ensemble de réactions qui nous ont conduit à ces résultats que nous allons décrire.

CHAPITRE PREMIER

Préparation de quelques dicétones.

Ortho-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène :



P. M. 398.

PRÉPARATION. — Dans un ballon de 750 cm³, on introduit 375 cm³ de benzène pur anhydre, 75 gr. d'isopropylphénylcétone et 20 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé. On adapte au ballon un bouchon percé de deux trous. Dans l'un passe un large tube droit et l'autre sert à adapter un réfrigérant à reflux.

On chauffe quatre heures au bain-marie. Ce temps suffit à l'obtention du dérivé sodé de l'isopropylphénylcétone qui remplit alors le ballon d'une masse translucide.

On ajoute alors par petites portions dans le ballon, et en se servant du tube ménagé à cet effet, 70 gr. de bromure d'orthoxylylène finement pulvérisé.

Dès les premières additions, la masse se liquéfie et entre en ébullition assez vive. Les additions ne doivent être faites que lorsque l'ébullition est calmée. De l'observation de cette précaution dépend en partie le rendement.

En outre, les bromures de xylène sont des produits qui demandent à être maniés avec précaution. En effet, ils provoquent facilement des éruptions cutanées. Toutefois, leur action est moins intense que celle des monobromures.

Quand tout le bromure d'orthoxylylène a été ajouté, on termine la réaction en chauffant au bain-marie pendant cinq à six heures.

Après refroidissement, le contenu du ballon est additionné lentement d'eau distillée afin de détruire l'amidure de sodium qui aurait pu rester inattaqué et de dissoudre le bromure de sodium formé.

La solution benzénique est lavée à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique à 5 %, puis avec de l'eau distillée. Elle est ensuite séchée sur du sulfate de soude anhydre, puis filtrée. Toutes ces manipulations sont assez longues, car ces liquides s'émulsionnent très facilement et la décantation est assez difficile. En outre, la solution benzénique tient en suspension un peu de bromure d'orthoxylène qui n'a pas réagi. La filtration définitive a pour but de le séparer.

La solution filtrée est distillée afin de chasser le benzène en excès. Les dernières portions sont éliminées dans le vide. On obtient ainsi un liquide très visqueux, jaune verdâtre et qui ne cristallise pas au début. Toutefois, après plusieurs mois il laisse déposer quelques cristaux. L'évaporation lente des solutions ne donne pas de bons résultats. Le mieux est la distillation dans le vide. C'est le procédé de choix malgré la diminution des rendements.

L'appareil ne doit pas comporter de pointes à cause du point d'ébullition élevé du produit cherché.

Sous une pression de 20 mm. de mercure on obtient d'abord une portion passant vers 110°. Elle est composée d'isopropylphénylcétone inaltérée et d'ailleurs peu importante.

Quand la température atteint 180°, la masse qui est dans le ballon se met à bouillonner avec intensité. En même temps, il se forme de l'eau et il se distille un mélange dont nous n'avons pu extraire aucun produit défini. Il est possible que ce soient les produits de décomposition du corps correspondant à l'action de l'isopropylphénylcétone sodée sur une seule des chaînes du bromure de xylène. Rien cependant ne nous permet d'affirmer qu'il en est ainsi.

En continuant à chauffer avec précaution, la masse, qui est devenue brun foncé, cesse de bouillonner et une distillation tranquille s'établit. On recueille les produits entre 295° et 305°. On a ainsi un liquide incolore ou à peine ambré qui, amorcé, ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline. Par des cristallisations successives dans l'alcool à 60°, on obtient le produit cherché. Rendement en produit pur 50 %.

PROPRIÉTÉS. — L'ortho-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène est un corps blanc bien cristallisé. Il fond à 68° et distille sans décomposition vers 300° sous 18 mm. Il est soluble dans la plupart des solvants organiques et insoluble dans l'eau. Il est inodore.

Nous n'avons pu obtenir de semicarbazone.

Analyses.

	1	2
Substance	0,1708	0,1417
CO ^a	0,5264	0,4376
H ^a O	0,1171	0,0971

	TROUVÉ %		CALCULÉ pour C ²⁸ H ³⁰ O ²
	1	2	—
C	84,03	84,22	84,42
H	7,67	7,67	7,53

N. B. — Dans cette préparation comme dans celle des dérivés qui vont suivre, nous avons essayé d'ajouter les bromures de xylylène en solutions concentrées ou étendues, chaudes ou froides. Les rendements ont toujours été inférieurs à ceux obtenus en ajoutant ce produit simplement pulvérisé.

Oxime de l'ortho-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène.

On dissout dans 40 cm³ d'alcool à 90°, 4 gr. d'ortho-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène, puis on ajoute une dissolution de 1 gr. 50 de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 1 gr. 50 de carbonate de potassium dans 10 cm³ d'eau. Le mélange est maintenu au bain-marie pendant vingt-quatre heures. Peu à peu l'oxime, insoluble dans ces conditions, se dépose. Après refroidissement, le précipité est recueilli, lavé à l'eau bouillante, à l'alcool étendu et enfin à l'alcool à 60°.

Elle peut être purifiée par des cristallisations dans l'acide acétique concentré. Elle fond à 240°.

N. B. Dans la préparation de cette oxime comme dans la préparation des isomères, le sel de Crismer ne donne pas de bons résultats. En effet, il est très difficile de séparer l'oxime précipitée de l'oxyde de zinc mélangé. Si on essaie de dissoudre dans l'acide acétique ou le cumène, l'oxime se résinifie en présence des sels de zinc et le produit est ensuite difficile à purifier.

PROPRIÉTÉS. — L'oxime de l'ortho-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène ainsi obtenue est en petits cristaux blancs solubles dans l'acide acétique et dans le cumène bouillants. Elle est insoluble ou peu soluble même à l'ébullition dans les solvants organiques ordinaires, éther, alcool, benzène.

La formule correspondant aux analyses est celle de la dioxime. On

n'obtient pas ou peu de monoxime, même lorsqu'on réduit les proportions de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Analyses.

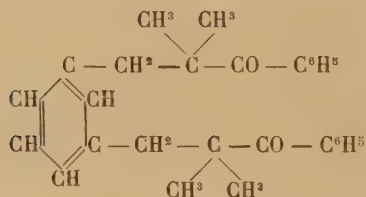
Substance	0,4825
CO ²	0,5222
H ² O	0,1256

Dosage d'azote.

Poids de substance	0,2570
Volume d'azote	17 c.c.
Température	20°
Hauteur barométrique	760 ^{mm}

	TROUVÉ %	CALCULÉ pour C ¹⁸ H ¹² N ² O ²
C	78,04	78,51
H	7,70	7,46
N	6,7	6,54

Meta-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène :



P. M. 398.

PRÉPARATION. — Dans un appareil semblable à celui décrit pour la préparation de l'ortho-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène on introduit 375 cm³ de benzène anhydre pur, 75 gr. d'isopropylphénylcétone et 20 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé. On adapte le réfrigérant et on chauffe au bain-marie quatre heures. Quand le dérivé sodé de l'isopropylphénylcétone est formé, on ajoute par petites portions et en observant les précautions indiquées dans la précédente 70 gr. de bromure de métaxylylène pulvérisé.

Le point de fusion du bromure de métaxylylène est moins élevé que celui des deux autres bromures de xylène et sa manipulation demande encore plus de précautions.

Quand l'addition du bromure est achevée on chauffe au bain-marie

sept à huit heures et on laisse refroidir. On termine la réaction comme il a été dit à propos de l'ortho dérivé.

On obtient un résidu jaune visqueux qui ne cristallise pas, même après un temps très long. Ce produit, évidemment très impur, est distillé suivant la technique indiquée dans la préparation du dérivé ortho. Sous 18 mm. de pression on obtient d'abord jusqu'à 125° de l'isopropylphénylcétone inaltérée. Ensuite à mesure que la température s'élève, la masse brunit et subit un commencement de décomposition. Il distille de l'eau et des produits colorés en jaune rouge. Enfin on recueille un produit jaune qui passe entre 300 et 305° sous 18 mm.

Cette dernière portion est redistillée et passe sensiblement incolore. Abandonnée à la glacière au bout de plusieurs mois il se forme des cristaux volumineux et incolores.

Quand on a une amorce, la cristallisation est beaucoup plus rapide et on peut purifier le produit par des cristallisations dans l'alcool à 60°.

Le rendement en produit pur est d'environ 50 %.

PROPRIÉTÉS. — Le meta-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène est un solide blanc qui se présente sous la forme de cristaux volumineux, souvent agglomérés. Il est soluble dans les solvants organiques usuels et insoluble dans l'eau.

Il fond à 44° et donne un liquide incolore qui distille sans décomposition vers 300° sous 15 mm.

Par sa fonction dicétone il donne une semicarbazone qui ne cristallise pas et une oxime.

Analyses.

	1	2	
Substance	0,4059	0,4885	
CO ²	0,5131	0,5805	
H ² O	0,4442	0,4264	
	TROUVÉ %		CALCULÉ
	1 2		pour C ²² H ³⁰ O ²
C	84,35	83,98	84,42
H	7,70	7,50	7,53

Oxime du meta-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène.

L'oxime du dérivé que nous venons de décrire se prépare par le même procédé que l'oxime du dérivé ortho.

On chauffe pendant vingt-quatre heures au bain-marie une solu-

tion de 5 gr. de méta-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène, dans 50 cm³ d'alcool à 95° à laquelle on a ajouté 1 gr. 50 de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1 gr. 50 de carbonate de potasse dissous dans 10 cm³ d'eau.

Après refroidissement, le ballon renferme l'oxime précipitée. Cette oxime est très peu soluble dans l'alcool, plus cependant que l'isomère ortho. Il est préférable d'ajouter à la solution un peu d'eau, ce qui précipite une nouvelle quantité d'oxime.

Après avoir lavé le précipité à l'eau bouillante et à l'alcool à 60°, on fait cristalliser dans l'acide acétique bouillant.

PROPRIÉTÉS. — L'oxime du méta-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène est un solide blanc qui se présente sous la forme d'une poudre microcristalline. Elle fond à 210°.

Elle est très peu soluble sauf dans l'acide acétique bouillant et dans les carbures à point d'ébullition élevé.

L'analyse indique que l'on a obtenu la dioxime. Il ne se forme pas de monoxime.

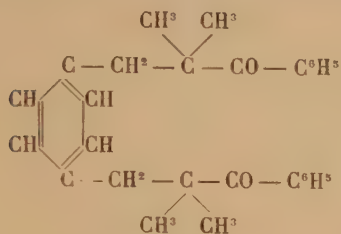
Analyses.

Substance	0,1492
CO ²	0,4281
H ² O	0,1002

Poids de substance	0,2249
Volume d'azote	12 c.c. 9
Température	16°
Hauteur barométrique	764 ^{mm}

	TROUVÉ %	CALCULÉ pour C ²² H ²² N ² O ²
C	78,26	78,51
H	7,51	7,46
N	7, „	6,54

Para-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène :



P. M. 398.

PRÉPARATION. — La préparation de ce corps est analogue à celle des dérivés précédemment obtenus.

Dans l'appareil déjà décrit on introduit 375 cm³ de benzène anhydre, 75 gr. d'isopropylphénylcétone et 20 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé. Après avoir adapté le réfrigérant on chauffe quatre heures. Au dérivé sodé obtenu on ajoute, par petites portions, 70 gr. de bromure de paraxylylène pulvérisé et en se conformant aux précautions employées dans les préparations précédentes. On termine la réaction en chauffant au bain-marie pendant six heures.

Le produit de la réaction est additionné d'eau, la solution benzénique qui surnage, après dissolution du bromure de sodium, est décantée et lavée à plusieurs reprises à l'eau chlorhydrique et enfin à l'eau distillée.

Après l'avoir séchée sur du sulfate de soude anhydre on distille la majeure partie du benzène et on abandonne à la glacière le liquide jaune verdâtre obtenu.

Au bout de quelques jours on a une masse cristalline que l'on essore à la trompe. Les cristaux sont assez colorés. Ils peuvent être purifiés par des cristallisations dans la benzine ou dans l'alcool à 70°.

Pour les obtenir bien incolores on les dissout, en dernier lieu, dans l'alcool à 60° chaud, et on ajoute du noir animal purifié. Après quelques instants de contact, on filtre à chaud et on laisse refroidir.

Le rendement est de 60 % de la théorie.

PROPRIÉTÉS. — Le para-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène est en petites aiguilles blanches fusibles à 113°. Il est soluble dans les solvants organiques les plus courants et insoluble dans l'eau.

Par fusion il donne un liquide incolore qui distille sans décomposition vers 300° sous 15 mm.

Il donne une dioxime que nous décrirons plus loin.

Analyses.

	1	2
Substance	0,1510	0,1592
CO ²	0,4669	0,4927
H ² O	0,1054	0,1134

	TROUVÉ %		CALCULÉ pour C ²⁸ H ³⁰ O ²
	1	2	—
C	84,32	84,41	84,42
H	7,81	7,97	7,53

Oxime du para-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène.

PRÉPARATION. — Dans un ballon de 125 cm³ on introduit 4 gr. de para-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène dissous dans 50 cm³ d'alcool à 95°. On ajoute une dissolution de 1 gr. 50 de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 1 gr. 50 de carbonate de potasse dans 10 cm³ d'eau.

Le mélange chauffé vingt-quatre heures au bain-marie laisse déposer l'oxime cherchée qui est insoluble dans l'alcool même concentré et chaud.

Après avoir purifié le produit en le lavant à l'eau distillée bouillante puis à l'alcool à 80° bouillant, on le fait cristalliser dans l'acide acétique à chaud.

PROPRIÉTÉS. — L'oxime obtenue est un corps blanc microcristallin, d'aspect farineux, et qui ne se dissout bien que dans l'acide acétique bouillant ou dans le cumène à chaud.

L'alcool, la benzine, l'éther n'en dissolvent que des traces. Insoluble dans l'eau.

L'analyse indique que nous avons obtenu la dioxime.

Le point de fusion est de 278°.

Analyses.

Substance	0,1639
CO ²	0,4707
H ² O	0,1131

Dosage d'azote.

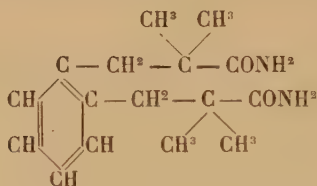
Poids de substance	0,2285
Volume d'azote.	13 c.c. 9
Température.	16°
Hauteur barométrique	765 ^{mm}

	TROUVÉ %	CALCULÉ pour $C^{28}H^{32}N^2O^2$
C	78,49	78,51
H	7,72	7,46
N	7,1	6,54

CHAPITRE II

Action de l'amidure de sodium en excès sur les dicétones précédentes.

Amide de l'acide orthoxylylène bis-diméthylacétique :



P. M. 276.

PRÉPARATION. — Dans un ballon de 500 cm³ on introduit 150 cm³ de xylène anhydre ordinaire 30 gr. d'ortho-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène et 15 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé. On adapte au ballon un réfrigérant à reflux et on chauffe avec précaution. Lorsque la température atteint 140° environ, une vive réaction se déclare, la masse se colore et on doit cesser de chauffer aussitôt. Après quelques instants, lorsque la réaction est devenue plus tranquille, le ballon est porté dans un bain d'huile chauffé vers 145°. On le maintient trois à quatre heures à cette température. Après refroidissement, le ballon renferme une solution colorée et un précipité grisâtre très adhérent aux parois.

On décante le xylène ; on introduit dans le ballon 10 cm³ d'alcool à 60° et on chauffe au bain-marie. Le précipité formé se dissout en même temps que l'amidure de sodium en excès se décompose. On ajoute alors 100 cm³ d'alcool à 60° additionné de 5 % d'acide chlorhydrique, et on maintient le tout à l'ébullition pendant deux heures. Ce temps suffit en général à décomposer le dérivé sodé de l'amide cherchée. On distille alors l'alcool et on ajoute de l'eau distillée. L'amide se précipite sous la forme d'une poudre blanche. Quand il ne

reste plus de dérivé sodé, le produit cristallise facilement. On peut le purifier par cristallisation dans l'acide acétique.

On obtient environ 50 % du rendement théorique.

La solution xylénique distillée laisse un résidu d'une dizaine de grammes, liquide, très visqueux et dont nous n'avons pu extraire aucun produit défini.

Quant aux résidus de cristallisation de l'amide, ils ne nous ont pas donné, comme nous l'avons espéré, de corps à la fois amide et cétone.

Lorsqu'on diminue dans cette réaction la proportion d'amidure de sodium, on obtient un rendement moindre en amide, mais les corps restent les mêmes.

Toutefois, il convient de remarquer que le résidu xylénique possède une odeur assez forte et semblable à celle des carbures obtenus dans la première partie de notre travail. La quantité doit en être très faible. Un entraînement à la vapeur d'eau ne nous a donné que des traces de produit, même en opérant sur une quantité de près de 20 grammes.

PROPRIÉTÉS. — L'amide orthoxylylène-bis-diméthylacétique est un solide blanc bien cristallisé, soluble dans tous les solvants organiques, sauf dans la ligroïne, assez soluble dans l'eau bouillante. Elle se dissout aussi dans l'acide acétique étendu.

Elle fond à 130°.

Analyses.

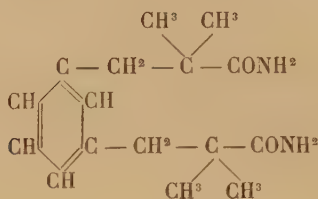
	1	2
Substance	0,1624	0,1753
CO ²	0,4125	0,4473
H ² O	0,1307	0,1367

Dosage d'azote.

Poids de substance	0,1816
Volume d'azote	16 c. c. 1
Température	18°
Hauteur barométrique	753 ^{mm}

	TROUVÉ %			CALCULÉ pour C ¹² H ¹² N ² O ²
	1	2	3	—
C	69,27	69,51	»	69,56
H	9,01	8,72	»	8,69
N	»	»	10,2	10,14

Amide de l'acide méta-xylylène-bis-diméthylacétique :



P. M. 276.

PRÉPARATION. — Elle se prépare d'une façon semblable à celle qui a été décrite pour l'isomère ortho.

Dans un ballon de 500 cm³ on introduit 150 cm³ de xylène anhydre ordinaire, 30 gr. de meta-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène et 15 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé. On adapte un réfrigérant ascendant et on chauffe à l'ébullition du xylène. Lorsque la réaction qui se déclare subitement et avec violence est calmée, on termine en chauffant trois heures au bain d'huile à 145°-150°.

Il reste, après refroidissement, dans le ballon un dépôt volumineux et une solution xylénique.

Comme dans la préparation de l'amide ortho-xylylène-bis-diméthylacétique, le résidu de la solution xylénique, après distillation du xylène, sous pression réduite, ne nous a pas donné de produits définis. Pour les quantités et dans les conditions indiquées, ce résidu est de 6 à 7 grammes.

Le précipité restant dans le ballon est additionné peu à peu de 100 cm³ d'alcool à 60° et chauffé au bain-marie. Il se dissout avec dégagement d'ammoniaque. On ajoute ensuite 5 gr. d'acide chlorhydrique et on chauffe au bain-marie pendant deux à trois heures, après avoir muni le ballon d'un réfrigérant ascendant.

On incline le réfrigérant et on distille la majeure partie de l'alcool. Le résidu est versé dans un excès d'eau et l'amide se précipite.

Recristallisé dans l'acide acétique, on finit par obtenir un produit dont le point de fusion reste constant et qui est l'amide cherchée.

PROPRIÉTÉS. — L'amide métaxylylène-bis-diméthylacétique se présente sous la forme d'aiguilles blanches fusibles à 162°. Elle est soluble dans tous les solvants organiques, sauf dans l'éther de pétrole qui la dissout mal. Elle est un peu soluble dans l'eau bouillante.

Analyses.

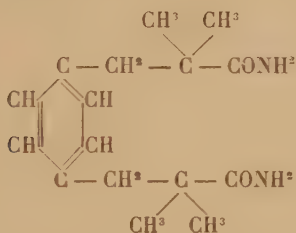
	1	2
Substance	0,1645	0,1546
CO ²	0,4180	0,4062
H ² O	0,1311	0,1281

Dosage d'azote.

Poids de substance	0,1639
Volume d'azote	15 c.c. 2
Température	15°
Hauteur barométrique	760 ^{mm}

	TROUVÉ %			CALCULÉ pour C ¹⁶ H ²⁴ N ² O ²
	1	2	3	—
C	69,30	69,42	»	69,56
H	8,92	8,98	»	8,69
N	»	»	10,1	10,14

Amide de l'acide paraxylylène-bis-diméthylacétique.



P. M. 276.

PRÉPARATION. — Dans un ballon de 500 cm³ on introduit 150 cm³ de xylène ordinaire anhydre ; 30 gr. de para-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène et 15 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé. On amorce la réaction comme il a été indiqué pour les amides précédentes et on termine en chauffant quatre heures au bain d'huile à 145-150°.

Après refroidissement on sépare la solution xylénique. Celle-ci, après distillation du xylène, laisse un résidu incristallisable de 4 gr. environ dont nous n'avons pu extraire de corps défini.

Le résidu qui est attaché au fond du ballon est dissous, au bain-marie, dans l'alcool à 60° et chauffé pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant. Préalablement, on a ajouté 5 % d'acide chlorhydrique.

Après avoir chassé l'alcool au bain-marie, on précipite par l'eau et on obtient une masse solide qui est purifiée par des cristallisations dans l'acide acétique.

Comme dans la préparation des amides précédentes, le résidu que l'on trouve dans le ballon après décantation du xylène est un mélange d'amidure de sodium en excès et d'un corps qui paraît être un dérivé sodé de l'amide. Mais pour cet isomère la décomposition de ce dérivé sodé est plus difficile et il faut chauffer assez longtemps en présence de l'alcool chlorhydrique.

Dans le cas où la décomposition a été incomplète, on trouve en cristallisant le produit dans l'acide acétique de l'acétate de soude provenant de la décomposition du dérivé sodé non détruit.

PROPRIÉTÉS. — L'amide paraxylylène-bis-diméthylacétique est solide. Elle forme de petits cristaux blancs fusibles à 238° solubles légèrement dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'éther de pétrole, solubles dans les autres solvants organiques.

Analyses.

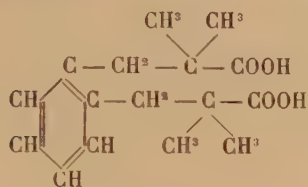
	1	2
Substance	0,1719	0,1706
CO ²	0,4371	0,4329.
H ² O	0,1361	0,1311

Dosage d'azote.

Poids de substance.	0,1487
Volume d'azote.	13 c.c. 3
Température.	17°
Hauteur barométrique	759 ^{mm}

	TROUVÉ %			CALCULÉ pour C ¹⁶ H ²⁴ N ² O ²
	1	2	3	—
C	69,37	69,21	»	69,56
H	8,86	8,60	»	8,69
N	»	»	10,5	10,14

Acide orthoxylylène-bis-diméthylacétique :



P. M. 278.

PRÉPARATION. — 2 gr. d'amide orthoxylylène-bis-diméthylacétique sont chauffés en tube scellé avec 10 cm³ d'acide sulfurique à 50 %, pendant sept heures à 130°. Après ouverture du tube, on recueille le produit visqueux qui surnage l'acide sulfurique et on le dissout dans l'éther. L'acide sulfurique et les parois du tube scellé sont lavés à l'éther ; les solutions étherées réunies sont lavées à l'eau distillée à plusieurs reprises, puis agitées avec une solution de carbonate de soude pour enlever l'acide. Celui-ci est précipité par l'acide chlorhydrique étendu et on l'extrait à l'éther. Ce traitement par le carbonate de soude et l'acide chlorhydrique est répété à plusieurs reprises. On finit par obtenir après évaporation de la solution étherée un produit visqueux et brunâtre qui est l'acide impur. Le meilleur procédé pour l'obtenir incolore est de le dissoudre dans l'alcool à 90° et d'ajouter à la solution du noir animal purifié. La solution qui passe à la filtration, après quelques minutes de contact, est sensiblement incolore.

Par évaporation, elle abandonne l'acide en beaux cristaux incolores et transparents.

PROPRIÉTÉS. — L'acide orthoxylylène-bis-diméthylacétique est en prismes fusibles à 133°. Il est soluble dans tous les solvants organiques, insoluble dans l'eau, soluble dans les lessives alcalines et dans les carbonates.

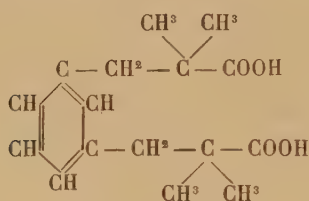
N. B. — L'acide sulfurique à 50 % peut être avantageusement remplacé par de l'acide chlorhydrique pur commercial. L'acide obtenu du premier traitement est moins coloré.

Toutefois il arrive que la saponification de l'amide est incomplète et qu'on retrouve de l'amide inaltérée.

Analyses.

	1	2	
Substance	0,1555	0,1616	
CO ²	0,3923	0,4084	
H ² O	0,1133	0,1158	
	TROUVÉ %		CALCULÉ
	1	2	pour C ¹⁶ H ²² O ⁴
C	68,80	68,92	69,06
H	8,10	8,02	7,91

Acide métaxylylène-bis-diméthylacétique :



P. M. 278.

PRÉPARATION. — On introduit 2 gr. d'amide métaxylylène-bis-diméthylacétique avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique pur dans un tube que l'on scelle, et on chauffe pendant sept heures à 130°.

Après refroidissement, le tube est ouvert et son contenu est introduit dans une ampoule à décantation. On étend avec 100 cm³ d'eau distillée ; on lave le tube scellé à l'éther à deux ou trois reprises et l'éther est ajouté dans l'ampoule. Par agitation on fait passer en solution dans l'éther, l'acide et l'amide inaltérée.

Cette solution étherée est épuisée avec une solution de carbonate de soude à 10 %. Puis l'acide est précipité de la solution alcaline avec de l'acide chlorhydrique étendu.

Cette série d'opérations est répétée une seconde fois et après un dernier épuisement à l'éther, celui-ci est évaporé. Le résidu dissous dans un peu d'alcool à 90° est additionné de ligroïne et mis à la glacière.

Après quelques jours on obtient une masse de cristaux qui sont essorés sur une assiette poreuse ; une dernière cristallisation les donne blancs et purs.

PROPRIÉTÉS. — L'acide métaxylylène-bis-diméthylacétique est un

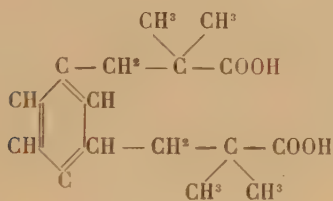
solide, très blanc, cristallisé en très petits cristaux qui fondent à 155°. Il est soluble dans la plupart des solvants organiques, mais cependant l'éther et l'éther de pétrole ne le dissolvent que relativement peu. Il est insoluble dans l'eau.

Analyses.

	1	2
Substance	0,1412	0,1745
CO ²	8,3557	0,4421
H ² O	0,1044	0,1271

	TROUVÉ %		CALCULÉ pour C ¹⁶ H ²² O ⁴
	1	2	—
C	68,70	69,10	69,06
H	8,27	8,15	7,91

Acide paraxylylène-bis-diméthylacétique.



P. M. 278.

PRÉPARATION. — 2 gr. d'amide paraxylylène-bis-diméthylacétique sont introduits avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique pur dans un tube que l'on scelle. On maintient le tube à 130° pendant sept heures.

Le contenu du tube est, après refroidissement, versé dans une ampoule à décantation; on agite avec de l'éther le tube scellé et lui-même lavé à l'éther et les solutions éthérées réunies sont lavées à l'eau distillée. On épuise avec du carbonate de soude aqueux à 10 %. La solution alcaline obtenue sensaturée avec de l'acide chlorhydrique dilué abandonne l'acide qui vient surnager sous forme d'une couche huileuse. Souvent même, cette couche cristallise immédiatement. Sinon il suffit de reprendre à l'éther et de recommencer le traitement au carbonate de soude et à l'acide chlorhydrique pour avoir un produit cristallin. Après quelques cristallisations dans l'alcool à 60°, on obtient un produit très blanc et pur.

PROPRIÉTÉS. — L'acide paraxylylène-bis-diméthylacétique est en

fines aiguilles feutrées. Il est soluble dans l'alcool, la benzine, un peu dans l'éther et l'éther de pétrole, insoluble dans l'eau. Il fond à 217°.

Analyses.

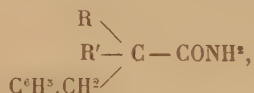
	1	2
Substance	0,4507	0,4595
CO ²	0,3799	0,4038
H ² O	0,4088	0,4155

	TROUVÉ %		CALCULÉ pour C ¹⁶ H ²² O ⁴
	1	2	—
C	68,75	69,05	69,06
H	8,08	8,40	7,91

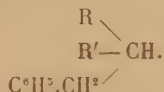
CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail nous avons étudié l'action de l'amidure de sodium au sein du xylène sur les benzyldialcoylacétophénonés.

Nous avons constaté que l'on obtenait non seulement les amides prévues par la réaction et de formule

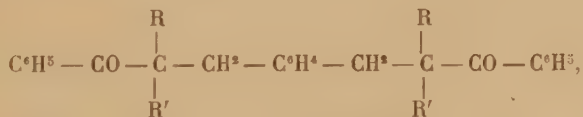


mais aussi, en proportion variable suivant la nature des radicaux R et R', les carbures de formule.

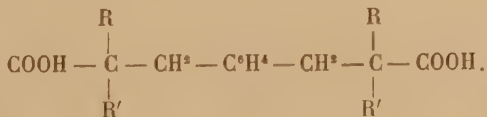


Nous avons également préparé les acides correspondants aux amides décrites.

Dans la deuxième partie de notre travail nous avons démontré que les dicétones de la forme



donnaient normalement en présence d'amidure de sodium au sein du xylène les amides prévues par la théorie. Nous avons également saponifié ces amides et obtenu les acides



Nous avons obtenu les corps suivants qui n'étaient pas encore connus :

Méthyléthylacétophénone.
Oxime de la méthyléthylacétophénone.
Méthylpropylacétophénone.
Oxime de la méthylpropylacétophénone.
Ethylpropylacétophénone.
Oxime de la méthylpropylacétophénone.
Propylméthyl-1-phénylcarbinol.
Ether acétique de ce composé.
Butylméthyl-1-phénylcarbinol.
Ether acétique de ce composé.
Butyléthyl-1-phénylcarbinol.
Ether acétique de ce composé.
Méthyléthylbenzylacétophénone.
Méthylpropylbenzylacétophénone.
Ethylpropylbenzylacétophénone.
Amide méthyléthylbenzylacétique.
Benzyl-2-butane.
Amide éthylpropylbenzylacétique.
Benzyl-2-pentane.
Amide éthylpropylbenzylacétique.
Benzyl-3-hexane.
Acide méthyléthylbenzylacétique.
Acide méthylpropylbenzylacétique.
Acide éthylpropylbenzylacétique.
Ortho-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène.
Oxime de ce composé.
Meta-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène.
Oxime de ce composé.
Para-di (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène.
Oxime de ce composé.
Amide orthoxylylène-bis-diméthylacétique.
Amide métaxylylène-bis-diméthylacétique.
Acide paraxylylène-bis-diméthylacétique.
Acide orthoxylylène-bis-diméthylacétique.
Acide métaxylylène-bis-diméthylacétique.
Acide paraxylylène-bis-diméthylacétique.

